

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-294297

(43)Date of publication of application : 25.12.1991

(51)Int.Cl.

C07K 15/12

A61K 7/06

C07K 15/20

(21)Application number : 02-098444

(71)Applicant : SEIWA KASEI:KK

(22)Date of filing : 13.04.1990

(72)Inventor : YOSHIOKA MASATO  
KAMIMURA YOICHI

(54) ACYLATED SUBSTANCE OF OXIDIZED KERATIN PEPTIDE OR ITS SALT, PRODUCTION THEREOF AND COSMETIC BASE COMPOSED OF ACYLATED SUBSTANCE OF OXIDIZED KERATIN PEPTIDE OR SALT THEREOF

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: An acylated substance (salt) of oxidized keratin peptide having cysteine acid residue in a peptide chain expressed by the formula (R1 is 7-21C alkyl, alkenyl, etc.; R2 is side chain of constituent amino acid in keratin peptide; M1 and M2 are H, lithium, sodium, potassium, ammonium, monoethanolamine, etc.; m and n are 0-25; m+n is 1-25).

USE: A base for cosmetics.

PREPARATION: For example, 35% hydrochloric acid is added to wool and the resultant mixture is stirred at 80° C for 18hr and hydrolyzed. The reaction mixture is then filtered and the obtained filtrate is treated with a weak basic anion exchange resin, neutralized and concentrated to afford a keratin peptide, which is subsequently oxidized with hydrogen peroxide, etc., then reacted and acylated with myristic acid chloride, etc., to provide an acylated substance of the oxidized keratin peptide expressed by the formula.

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-294297

⑤ Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)12月25日

C 07 K 15/12

7731-4H

A 61 K 7/06

7038-4 C

C 07 K 15/20

7731-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全23頁)

⑤発明の名称 ケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩、その製造方法、およびケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基剤

②特 願 平2-98444

②出 願 平 2(1990)4月13日

②発 明 者 吉 岡 正 人 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成  
内

②発 明 者 上 村 洋 一 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号 株式会社成和化成  
内

⑦出願人 株式会社成和化成 大阪府東大阪市布市町1丁目2番14号

⑦<sub>4</sub>代理人 弁理士 三輪 鐵雄

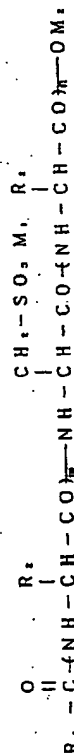
明 細 表

## 1. 発明の名称

ケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩、その製造方法、およびケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基剤

## 2 特許請求の範囲

(1) 次の一般式 (I) で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩。



(式中、R、は炭素数7~21のアルキル基、炭素数7~21のアルケニル基または脂環構造の炭化水素基であり、R<sub>1</sub>はケラチンペプチドの構成アミノ酸の側鎖である。M、およびM<sub>1</sub>は水素、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、アンモニウムまたはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン、2-アミノ-2-メチル-1,3-ブタンジオールなどの有機アミンのオニウムであり、M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>は同一でもよく、また異なるもよい。mおよびnは0~25で、m+nは1~25である)

(2) ケラチンを加水分解して得られるケラチンペプチドを酸化するか、またはケラチンを酸化して得られるケラチン酸化物を加水分解することによって得られたケラチン酸化ペプチドをアシル化することを特徴とする請求項1記載の一般式(Ⅰ)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩の製造方法。

(3) 請求項1記載の一般式(Ⅰ)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基剤。

(4) 請求項1記載の一般式(Ⅰ)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩との混合物からなる化粧品基剤。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

さらに有用な特性を付与すべく研究を重ね、これまでに、ケラチンペプチドと高級脂肪酸とを縮合(アシル化)させて、ケラチンペプチドにはない界面活性性を付与したケラチンペプチドのアシル化物を開発し、既に特許出願をしてきた(特開昭59-101449号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、化粧品の研究に携わる者にとっては、上記ケラチンペプチドのアシル化物の有する特性を保持しながら、さらにその有用性を高め、それを毛髪化粧品や皮膚化粧品などに配合して、より高品質の化粧品を得たいという要望がある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、ケラチンを加水分解して得られるケラチンペプチドを酸化するか、またはケラチンを酸化して得られるケラチン酸化物を加水分解することによって得られたケラチン酸化ペプチドをアシル化することにより、下記的一般式(Ⅰ)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩

本発明は、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩、その製造方法、およびケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩からなる化粧品基剤に関する。

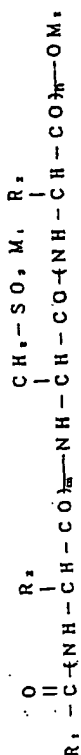
〔従来の技術〕

従来から、ケラチンを加水分解して得られるケラチンペプチドが毛髪化粧品や皮膚化粧品の配合剤として有用であることは知られている。これは、ケラチンペプチドが毛髪と同様の化学構造を有して、そのアミノ基やカルボキシル基などにより、毛髪に吸着して、毛髪を保護し、かつ毛髪を柔軟にし、また毛髪になめらかさ、潤い、艶などを付与し、皮膚に対しては、しっとり感、潤い、なめらかさ、艶などを付与し、しかも天然のグンバク質であるケラチンの誘導体であって、皮膚や粘膜に対する刺激性が少なく、安全性が高いという理由によるものである。

本発明者らは、上記のようなケラチンペプチドの特性を損なうことなく、ケラチンペプチドに、

を得て、上記要望に応えるようにしたものである。

一般式(1):

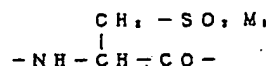


(式中、R<sub>1</sub>は炭素数7~21のアシル基、炭素数7~21のアミノニル基または脂環構造の炭化水素基であり、R<sub>2</sub>はケラチンペプチドの構成アミノ酸の側鎖である。M、およびM<sub>1</sub>は水素、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールなどの有アミノニウムであり、M<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>は同一でもよく、また異なってもよい。mおよびnは0~25で、m+nは1~25である)

)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、上記ペプチド末端のカルボキシル基のアシル化による界面活性能に加えて、ケラチンペプチドまたはケラチンの酸化に基づきペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するので、このシステイン酸残基が強酸であるスルホン酸型アニオン活性剤として働くため、先願発明のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩に比べて、より強い洗浄力、乳化力を有し、pH5~6以下の酸性pH領域でも良好な界面活性能を発揮する。

また、本発明の一般式(1)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、先願発明のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩と同様に、毛髪を保護し、毛髪を柔軟にし、毛髪になめらかさ、潤い、艶などを付与し、毛髪のくし通りを良好にし、また、皮膚に対しては、しっとり感、潤い、なめらかさ、艶などを付与する性質を有している。もとより、天然のタンパク質であるケラチンから誘導されるものであるため、皮膚

上記一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、そのペプチド鎖中に



で示されるスルホン酸残基を有しているため、前記特開昭59-101449号公報に記載のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩(以下、先願発明のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩という)に比べて、より強力な洗浄力、乳化力を有し、かつ酸性下でも良好な界面活性能を発揮するという特性を有している。

つまり、本発明の一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と、先願発明のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩とを比較すると、先願発明のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩は、ペプチド末端のカルボキシル基がアシル化することによって界面活性能を有するようになったカルボン酸型アニオン活性剤であるのに対し、本発明の一般式(1)

や結膜に対して低刺激性であって、安全性も優れている。

上記一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化またはその塩は、前記のように、ケラチンペプチドを酸化して得られるケラチン酸化ペプチドまたはケラチンを酸化して得られるケラチン酸化物を加水分解することによって得られたケラチン酸化ペプチドをアシル化して得られるので、加水分解による分子量低下によって、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しなくなるものと一緒に得られる場合がある。

すなわち、ケラチンはいずれもシステインを有していて、システインが酸化されるとシステイン酸になるが、ケラチン源として羊毛を用い、完全に酸化したとき、計算上はアミノ酸10個あたり約1個のシステイン酸残基を有するので、加水分解による分子量低下により、平均分子量が約1,200以下、アミノ酸数が10以下のケラチン酸化ペプチドでは、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないものも生じることになり、それをアシル化すると、ペ

ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないものも生じることになる。その結果、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するアシル化物またはその塩と、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないアシル化物またはその塩とが混在した状態で得られるようになる。

しかし、このようなペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩も、システイン酸残基を有するものに比べると洗淨力や乳化力などは低下するものの、毛髪や皮膚に対して先願発明のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩と同様の作用をして、毛髪や皮膚に対して好ましい特性を付与するので、特にそれらの混在物中からペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するものを単離する必要はなく、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないものが混在した状態で化粧品基剤として用いることができる。

一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩を得るにあたって、出

ルカリ性タンパク質分解酵素も使用できる。酵素の使用に際しては、それらの菌産性タンパク質分解酵素を含む菌体、あるいは酵素または酵素を含む菌体を固定化した膜、粒体などの状態で使用に供することもできる。また、酸で部分的に加水分解後に酵素で加水分解するなど、酸による加水分解と酵素による加水分解とを併用することもできる。

ケラチンペプチドを得るためのケラチンの加水分解の詳細は、例えば、次の通りである。

#### (1) 酸による加水分解

酸としては、前記のように、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、ギ酸などの有機酸があげられる。また塩酸と酢酸とを混合して用いてもよい。これらは一般に5~85%（以下、濃度を示す%で、基準表示のないものは、いずれも重量%である）の濃度で使用されるが、加水分解の反応が常にpH4以下となるようにするのが望ましい。反応温度は、40~100℃が好ましいが、加圧下では160℃まで上げることができ

発物質のケラチンとしては、例えば、羊毛などの獣毛、毛髪、羽毛、羽根、蹄、爪、角などが用いられる。

ケラチンペプチドを得るためのケラチンの加水分解は、酸、アルカリまたは酵素によって行われる。

酸加水分解に際しては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、臭化水素酸などの無機酸、酢酸、ギ酸などの有機酸が用いられる。

アルカリ加水分解に際しては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどが用いられる。

また、酵素による加水分解に際しては、ペプシン、プロクターゼA、プロクターゼBなどの酸性タンパク質分解酵素、パバイソ、プロメライン、サーモライシン、トリプシン、プロナーゼ、キモトリプシンなどの中性タンパク質分解酵素などが使用される。また、スプテリシン、スタフィロコッカスプロテアーゼなどの菌産性の中性ないしア

ルカリ性タンパク質分解酵素も使用できる。酵素の使用に際しては、それらの菌産性タンパク質分解酵素を含む菌体、あるいは酵素または酵素を含む菌体を固定化した膜、粒体などの状態で使用に供することもできる。また、酸で部分的に加水分解後に酵素で加水分解するなど、酸による加水分解と酵素による加水分解とを併用することもできる。

#### (2) アルカリによる加水分解

アルカリとしては、前記のように、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの無機アルカリが使用される。これらは一般に1~20%の濃度が適切である。アルカリを必要以上に使用すると、ペプチド溶液の色相が褐色~黒色となるので好ましくない。反応は室温~100℃の温度で30分~24時間行うのが好ましく、必要以上に温度に上げすぎたり、反応時間を長くしないよう注意する必要がある。アルカリによる加水分解では反応の進行とともにケラチンの加水分解物が溶出し、反応の進行状況が目に見えるという利点がある。反応は反応混合物が均一

溶液となった時点で終了させればよい。反応後、  
 抽出の酸で中和するか、あるいはゲル伊過、イオン交換樹脂、限外伊過、透析、電気透析などにより精製を行うのが好ましい。

### (3) 酵素による加水分解

酵素としては、前記のように、ペプシン、プロクターゼA、プロクターゼBなどの酸性タンパク質分解酵素、パバイン、プロメライン、サーモライシン、トリプシン、プロナーゼ、キモトリプシンなどの中性ないしアルカリ性タンパク質分解酵素が使用される。またスブチリシン、スタフィロコカスプロテアーゼなどの菌産性タンパク質分解酵素も使用できる。加水分解時のpHはペプシンなどの酸性タンパク質分解酵素の場合にはpH1~4の範囲、パバインなどの中性ないしアルカリ性タンパク質分解酵素の場合にはpH4~10の範囲に調整するのが好ましい。pHは一般に酢酸/酢酸ナトリウム緩衝液、リン酸緩衝液などの緩衝液により、あるいは酸、アルカリなどの添加によって適切に調整するのが便利である。反応温度は

30~45℃が望ましく、反応時間としては一般に3~24時間が適切である。

酵素による加水分解反応では、酵素の使用量、反応温度、反応時間によりケラチンペプチドの分子量は大きく影響される。したがって、目的とする分子量のケラチンペプチドを得るためには、酵素使用量、反応温度、反応時間の各条件について、得られたケラチンペプチドの分子量分布をゲル伊過法により調べ、最適条件を決定するのが好ましい。

酵素による加水分解によって得られるケラチンペプチドは、酸またはアルカリによる加水分解によって得られるケラチンペプチドに比較して分子量分布がせまく、遊離のアミノ酸の生成も少ないので、化粧品用として使用するのに非常に好適である。

上記のような酸、アルカリまたは酵素による加水分解によって得られるケラチンペプチドとしては、一般式(1)におけるmが0~25、nが0~25、n+mが1~25にするのが適切である(この

m+nが1~25ということは、ペプチドの平均分子量で約200~約3,000に相当する)。

すなわち、上記m+nが1より小さい場合は、アミノ酸部分が多くなり、アシル化物の洗浄力、乳化力が低下し、皮膚への刺激性、浸透性も高くなって好ましくなく、m+nが25より大きくなると水溶性が低下するからである。なお、ケラチンの加水分解によって得られるケラチンペプチドは分子量の異なるものの混合物の状態で得られるので、上記m、nは平均値で示されることになる。

そして、一般式(1)におけるR<sub>2</sub>は、ケラチンペプチドの構成アミノ酸の側鎖であるが、そのアミノ酸としては、例えば、アラニン、グリシン、バリン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、トレオニン、メチオニン、アルギニン、ヒスチジン、リシン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、シスチン、システイン、システイン酸、トリプトファンなどが挙げられる。

これらのアミノ酸の組成比の一例を示すと第1

表のとおりである。なお、第1表中にアスパラギンやグルタミンが示されていないが、これは分析に先だって行われる加水分解時(常法では6N塩酸により完全加水分解される)にそれぞれアスパラギン酸とグルタミン酸になったからである。つまり、第1表中のアスパラギン酸やグルタミン酸にはケラチンペプチド中ではアスパラギンやグルタミンとして存在したものも含まれている。また、シスチンはアミノ基とカルボキシル基をそれぞれ2個ずつ有するので、第1表において組成比を示すにあたってはハーフシスチンとして表示されている。

第 1 表

含有アミノ酸	モル %
アラニン	6.0
グリシン	8.8
バリン	6.2
ロイシン	7.6
イソロイシン	2.8
プロリン	8.4
フェニルアラニン	1.7
チロシン	1.5
セリン	10.8
トレオニン	9.0
メチオニン	0.1
アルギニン	9.8
ヒスチジン	0.7
リシン	3.3
アスパラギン酸	3.6
グルタミン酸	9.5
ハーフシスチン	10.1
トリプトファン	0.1

この反応は、ケラチン酸化ペプチドの水溶液に、縮合させる高級脂肪酸の酸クロライド誘導体を pH 8~10 のアルカリ性条件下に攪拌しながら加える反応である。この反応によれば、副生物として塩酸が生成し、pH が低下するので、酸クロライドを加えながら、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリを加えて pH 8~10 に維持することが必要である。反応時間は 1~6 時間、反応温度は 0~60℃、好ましくは 20~50℃ が採用される。

高級脂肪酸側成分としては、上記の酸クロライド以外にも、Br、I などの高級脂肪酸の酸ハライドが使用できる。ただし、酸クロライドが最も一般的である。

また炭素数 7~21 の汎用されている脂肪酸では、上記酸ハライドによる方法以外に、150~200℃ の高温、高圧下、ケラチン酸化ペプチドと高級脂肪酸またはそのメチルエステル、エチルエステルなどの低級アルコールエステルとを処理し、脱水縮合または脱アルコール縮合させる方法も採用で

ケラチンペプチドを酸化するための酸化剤としては、シスチンのジスルフィド結合をできるだけ選択的にかつ強力に酸化するのが好ましく、例えば、過酸化水素、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過酢酸、過塩(ギ)酸などが用いられる。特に、過酸化水素は、選択性が良く、また、酸化後の後処理も容易であることから、ケラチンペプチドの酸化に最も適している。このケラチンペプチドの酸化は、例えば、pH 8~10、室温~70℃、1~48 時間の条件下で行われる。

また、ケラチンを酸化して、その後に加水分解する場合のケラチンの酸化は、上記ケラチンペプチドの酸化の場合とはほぼ同様に行われ、また、ケラチン酸化物の加水分解も、前記ケラチンの加水分解の場合とはほぼ同様に行われる。

上記のようにして得られたケラチン酸化ペプチドをアシル化する方法としては、最も一般的な方法としてはショットテン-バウマン反応 (Schotten-Baumann 反応) を挙げることができる。

きるが、高温処理による方法であるため生成物が着色し必ずしも好ましいとはいえない。

さらに、ペプチド合成に使用されている試薬を用い、高級脂肪酸をたとえば N-オキシコハク酸イミドエステル、N-フタルイミドエステルなどのカルボキシル基活性誘導体とした上でケラチン酸化ペプチドと反応させる方法も採用できるが、コスト高になる上に、酸ハライドによる反応ほど反応性は高くない。

いずれにせよ、得られたアシル化物は、好ましくは塩酸、硫酸などの強酸の水溶液中に放出して遊離物を浮遊沈殿として採取し、これを水洗して粕製したのち、遊離のまま、あるいは中和して塩のかたちにして、水またはアルコール、プロピレングリコールなどの溶剤に溶かして好ましい濃度 (10~60%、特に 20~40%) の溶液状にするか、あるいは乾燥して粉末状にして使用に供される。

ケラチン酸化ペプチドのアシル化にあたって使用される高級脂肪酸のアシル基における炭化水素部分は、一般式 (I) において R<sub>1</sub> で示されてい

るように、炭素数7~21のアルキル基、炭素数7~21のアルケニル基(上記アルキル基やアルケニル基は鎖状のものでよいし、また分岐状のものでよい)、あるいは脂環構造の炭化水素基であり、脂肪酸の状態でその具体例を挙げると、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ペヘニン酸、イソパルミチン酸、イソミリスチン酸、イソステアリン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ミリストレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、リノール酸、リノリン酸、アラキドン酸、ヤシ油脂脂肪酸、牛脂脂肪酸、樹脂酸(アビエチン酸)などが挙げられる。

上記のようにして得られるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩としては、システイン酸を5~18モル%含むようにするのが好ましい。これはシステイン酸量が5モル%より少ない場合は、酸性条件下での界面活性能や溶解性が低下し、またシステイン酸量が18モル%より多くなると、界面活性能や乳化性は向上するが、同時に皮膚刺

激性も強くなって、本来の特徴である低刺激性で安全性が高いという特徴が損なわれることになるからである。

ケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩中のシスチンの残存量が多いと、pH安定性が低下し、低基点が得られなくなるので、酸化はできるだけシスチンの残存量が少なくなるようにするのが好ましく、ハーフシスチンとして2モル%以下になるようにすることが好ましい。

本発明の一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、そのペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するので、従来のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩に比べて、洗浄力、乳化力が強く、また乳化安定性が良好であり、酸性pHでも、良好な界面活性能を発揮する。また、本発明の一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、毛髪を保護し、毛髪を柔軟にし、毛髪になめらかさ、潤い、艶を付与し、毛髪のくし通り性を良好にする。そして、皮膚に対しては、しっ

とり感、潤い、なめらかさ、艶などを付与する。しかも、皮膚や粘膜に対する刺激性が少なく、安全である。

上記一般式(1)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、従来の化粧品配合剤に代えて、あるいは従来の化粧品配合剤と併用して、各種化粧品に配合される。

上記一般式(1)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩が配合される化粧品としては、例えば、シャンプー、ヘアーリンス、枝毛コート、パーマネントウェーブ用第1剤、パーマネントウェーブ用第2剤、ヘアークリーム、エアゾール型フォーム、ヘアーコンディショナー、セトリローション、ヘアカラー、ヘアーブリーチ、ヘアトリートメント、ヘアトリートメントリンス、液体髪髪料(ローション)、ヘアーバック、ヘアトリック、養毛・育毛剤などの毛髪化粧品、化粧水、アフターシェーブローション、シェービ

ングフォーム、パニシングクリーム、クレンジングクリーム、エモリエントクリーム、コールドクリーム、モイスチャークリーム、ハンドクリーム、洗顔クリームなどの各種クリーム、脱毛剤、フェイスパック、乳液、ボディシャンプー、各種石鹸、メーキャップ用品、日焼け止め用品など、各種化粧品を挙げることができる。そして、その配合量としては化粧品組成物中、純分換算で0.1~20%程度にするのが好ましい。

また、上記化粧品に、一般式(1)で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と併用して配合できる成分としては、例えば、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸エタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミンなどのアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレン(2EO)ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン(なお、EOはエチレンオキシドで、EOの前の数値はエチレンオキシドの付加モル数を示す)、ポリオキシエチレン(3EO)



アルキル(炭素数11~15のいずれかまたは2種以上の混合物)エーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミンなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン(3EO)トリデシルエーテル酢酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ラウロイルサルコシントリエタノールアミン、ラウロイルメチル-β-アラニンナトリウム、ラウロイル-L-グルタミン酸ナトリウム、ラウロイル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸ナトリウム、ヤシ油脂肪酸-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ラウロイルメチルタウリンナトリウムなどのN-アシルアミノ酸塩、エーテル硫酸アルカンスルホン酸ナトリウム、硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム、ウンデシレノイルアミドエチルスルホコハク酸二

ルベンジルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウムなどのカチオン性界面活性剤、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ウンデシルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、ウンデシル-N-ヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルイミダゾリニウムベタイン、ステアリルジヒドロキシエチルベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ヤシ油アルキルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油アルキルN-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、ヤシ油アルキルN-カルボキシエトキシエチル-N-カルボキシエチルイミダゾリニウムジナトリウムヒドロキシド、ヤシ油アルキルN-カルボキシメトキシエチル-N-カルボキシメチルイミダゾリニウムジナトリウムラウリル硫酸、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-アルギニンエチル-DL-ピロリドンカルボン酸塩などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数12~

ナトリウム、オクタフルフェノキシジエトキシエチルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸アミドスルホコハク酸二ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル(炭素数12~15)エーテルリン酸(8~10EO)ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンセチルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ナトリウム、ラウリルスルホ酢酸ナトリウム、テトラデセスルホン酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ジポリオキシエチレンオレイルメチルアンモニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化トリ(ポリオキシエチレン)ステアリルアンモニウム、塩化ポリオキシプロピレンメチルジエチルアンモニウム、塩化ミリスチルジメチ

14) エーテル(7EO)、ポリオキシエチレンオクタフルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオレイン酸グリセリル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルステアリルジエーテル、ポリオキシエチレンソルビトール・ラノリン(40EO)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンラノリアルコール、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルなどのノニオン性界面活性剤、カチオン化セルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロース、ポリ(塩化ジアリルジメチルアンモニウム)、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミンなどのカチオン性ポリマー、両性ポリマー、アニオン性ポリマーなどの合成ポリマー、イソステアリン酸ジエタノールアミド、ウンデシレン酸モノエタノ

ールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、牛脂肪酸モノエタノールアミド、硬化牛脂肪酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド、ステアリン酸モノエタノールアミド、ミリスチン酸ジエタノールアミド、ヤシ油脂肪酸エタノールアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸イソプロパノールアミド、ラウリン酸エタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、ラノリン脂肪酸ジエタノールアミドなどの増粘剤、ワックス、パラフィン、脂肪酸エステル、グリセライド、動植物油などの油脂類、動植物抽出物、ポリサッカライドまたはその誘導体、板状または環状メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンポリエチレングリコール共重合体、ジメチルポリシロキサンポリプロピレン共重合体、アミノ変性シリコンオイル、第4級アンモニウム変性シリコンオイルなどのシリコンオイル、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、

グリセリン、ポリエチレングリコールなどの保湿剤、エタノール、メタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール類、L-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸ナトリウム、D-L-アラニン、L-アルギニン、グリシン、L-グルタミン酸、L-システイン、L-スレオニンなどのアミノ酸などを挙げることができる。

また、上記一般式(1)で示されるペプチド類中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と、ペプチド類中にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩とが混在したもの、つまり、一般式(1)で示されるペプチド類中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と、ペプチド類中にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩との混合物も、上記一般式(1)で示されるペプチド類中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化

物またはその塩の単独の場合と同様に使用することができる。この場合、一般式(1)で示されるペプチド類中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩の特性は、該一般式(1)で示されるケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩が上記混合物中において占める割合に応じて発現される。

#### (実施例)

つぎに実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は実施例のみに限定されるものではない。また、実施例に先立ち、ケラチン酸化ペプチドの製造例を参考例として示す。

#### 参考例1

三口フラスコ中で羊毛 500g に35%塩酸 450g を加え、80℃で18時間攪拌下に加水分解を行った。加水分解後、反応混合物を濾過し、濾液を弱塩基性アニオン交換樹脂ダイヤイオンWA20(商品名、三菱化成社製) 1,400 $\text{cm}^2$ により中和したのち、濃縮し、濾過してイオン交換樹脂を除去し、濃度40%のケラチンペプチドの水溶液を得た。

このようにして得られたケラチンペプチドの分子量をゲル濾過法により測定したところ、平均分子量 400であった。また、得られたケラチンペプチド中のシステイン量をアミノ酸自動分析計(日本電子社製JLC-300型)によって測定したところ、システイン量は全アミノ酸中 8.7モル%であった。

得られたケラチンペプチドの40%水溶液 200g に対し、35%過酸化水素水20gを加え、pH 7にして3日間室温で処理して酸化した。酸化後、20%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH 9にして、40℃で3時間攪拌し、残存する過酸化水素水を分解した後、濃度調整をして濃度40%のケラチン酸化ペプチド水溶液を得た。

このようにして得られたケラチン酸化ペプチドの平均分子量は 300であり、また、得られたケラチン酸化ペプチド中のシステイン酸量は 8.5モル%で、システイン量は 0.2モル%であった。なお、平均分子量の測定はゲル濾過法によるものであり、システイン酸量とシステイン量の測定はアミノ酸分析によるものであって、これらは以下においても

同様である。

#### 参考例2

粉碎した羊毛 500 g に32%塩酸 800 g を加え、25℃で72時間攪拌して加水分解を行った。加水分解後、反応液に20%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH 5にした。この反応液にタンパク質加水分解酵素パバインを 0.5 g 加え、42℃で攪拌しながら24時間加水分解を行った。加水分解途中、20%水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応液のpH を5に保った。パバインによる加水分解後、反応液を75℃で1時間加熱してパバインを失活させた。反応液に20%水酸化ナトリウム溶液を加えてpH 6にしたのち、濾過し、濾液を下記の電気透析装置により電気透析して脱塩し、濃度調整を行い、濃度25%のケラチンペプチドの水溶液を得た。使用された電気透析装置は下記のとおりである。

型式：DO-Cb (希人エンジニアリング社製)

製名称：セレミオンCMVおよびAMV (旭硝子社製、商品名)

膜寸法：18cm×12cm

を反応液に通じてpH 7に中和した。つぎに、反応液を濾過したのち、参考例2と同様の電気透析によって脱塩し、濃縮して濃度30%のケラチンペプチドの水溶液を得た。

このようにして得られたケラチンペプチドの平均分子量は 3,800 で、ケラチンペプチド中のシステイン量は全アミノ酸中12.2モル%であった。

得られたケラチンペプチドの30%水溶液 200 g に対し、35%過酸化水素水10 g を加え、以後、参考例1と同様に酸化し、濃度調整をして濃度30%のケラチン酸化ペプチド水溶液を得た。

このようにして得られたケラチン酸化ペプチドの平均分子量は 2,000 で、システイン量は12.0モル%、シスチン量は 0.2モル%であった。

#### 実施例1

参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液 500 g に45℃恒温下で攪拌しながらミリスチン酸クロライド 147 g (ケラチン酸化ペプチドの 0.9当量) を2時間かけて滴下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えてpH 9

組込膜数：10対

電圧：30 V

陽極液：硫酸ナトリウム水溶液 (無水硫酸ナトリウムとして約5%)

陰極液：硫酸ナトリウム水溶液 (無水硫酸ナトリウムとして約5%)

このようにして得られたケラチンペプチドの平均分子量は 1,200 で、ケラチンペプチド中のシステイン量は全アミノ酸中 7.2モル%であった。

得られたケラチンペプチドの25%水溶液 200 g に対し、35%過酸化水素水10 g を加え、以後、参考例1と同様に酸化し、濃度調整をして濃度40%のケラチン酸化ペプチド水溶液を得た。

得られたケラチン酸化ペプチドの平均分子量は 700 で、システイン酸量は 6.0モル%、シスチン量は 1.1モル%であった。

#### 参考例3

粉碎した羊毛 500 g に30%塩酸 750 g を加え、20℃で72時間攪拌して加水分解を行った。加水分解後、反応液を冷却攪拌しながらアンモニアガス

に維持した。45℃で1時間攪拌したのち、温度を50℃に上げ1時間攪拌して反応を終了した。

反応混合物を5%硫酸水溶液 5 l 中に放出し、生成したアシル化物を遊離のかたち (ペプチドのカルボン酸が塩でない  $\text{COOH}$  のかたち) で浮遊させてから、水洗し、水洗後、30%水酸化カリウム水溶液を加えて中和し、ケラチン酸化ペプチドとミリスチン酸との縮合物のカリウム塩の30%水溶液 1,020 g を得た。収率は85%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のように行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク (Van Slake) 法によりアミノ窒素量を求めたところ、0.094 m g / g であった。原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ窒素18.5 m g / g であり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6 N 塩酸を加え、窒素ガス置換後、試験管を封

管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-γ-ポトリエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理してメチルエステル化した原料のミリスチン酸のメチルエステルとまったく同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基におけるミリスチン酸の縮合物のカリウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第1図に示す。

本実施例1のガスクロマトグラフィーの分析条

肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩水溶液1.140gを得た。収率は90%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ酸チッ素を求めたところ、0.054mg/gであった。原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ酸チッ素18.5mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を

件および後記実施例2～8のガスクロマトグラフィーの分析条件をまとめて示すと下記のとおりである。

カラム：DEGS（ジエチレングリコールサキシネート）+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（10：1）、  
内径3mm×長さ2m（実施例1～7およびその原料）  
シリコンSE30、内径3mm×2m（実施例8およびその原料）

ガス：チッ素（50ml/分）

検出：水素炎イオン化検出法

温度については各図に表示した。図中の各ピークの数字はピーク検出時間（分）を示す。

#### 実施例2

実施例1におけるミリスチン酸クロライドに代えてヤシ油脂肪酸（炭素数8～18の混合脂肪酸）クロライド150g（ケラチン酸化ペプチドの1.0当量）を用い、水酸化カリウムに代えてトリエタノールアミンを用いたほかは、実施例1と同様にして濃度30%のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂

常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-γ-ポトリエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理してメチルエステル化した原料のヤシ油脂肪酸のメチルエステルとまったく同じ組成のものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基におけるヤシ油脂肪酸（炭素数8～18の混合脂肪酸）の縮合物のトリエタノールアミン塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第2図に示す。

#### 実施例3

参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液500gに40℃恒温下で攪拌しながらバクミチン酸クロライド73g（ケラチン酸化ペプチドの0.95当量）を2時間かけて滴下した。その間20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて、pH9に維持した。さらに40℃で1時間攪拌したのち、

温度を45℃に上げ1時間攪拌を続けて反応を終了した。

反応混合物を5%硫酸水溶液5ℓ中に放出し、生成したアシル化物を浮遊させ、浮遊物を水洗後、30%アンモニア水を加えて中和し、ケラチン酸化ペプチドのバルミチン酸縮合物のアンモニウム塩の30%水溶液828gを得た。収率は98%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物のアンモニアにより中和する前の浮遊物(乾燥残分35.87%)について、ファン・スレーク法によりアミノ酸チッ素を求めたところ、0.083mg/gであった。なお、アンモニア水による中和前のものについてアミノ酸チッ素の測定を行ったのは、中和後はアンモニアのアミノ基を測定してしまうためアミノ酸チッ素の測定試料にできないからである。原料として用いた参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ酸チッ素7.8mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されてい

ることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、このアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-γ-ポर्टルエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したところ、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のバルミチン酸のメチルエステルとまったく同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基におけるバルミチン酸の縮合物のアンモニウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果

を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第3図に示す。

#### 実施例4

参考例3で得られたケラチン酸化ペプチドの30%水溶液500gに30℃恒温下で攪拌しながらウンデシレン酸クロライド15.2g(ケラチン酸化ペプチドの1.0当量)を2時間かけて滴下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えてpH9に維持した。30℃で1時間攪拌したのち、温度を40℃に上げ1時間攪拌して反応を終了した。

反応混合物を5%硫酸水溶液5ℓ中に放出し、生成したアシル化物を遊離のかたち(ペプチドのカルボン酸が塩でない-COOHのかたち)で浮遊させてから、水洗し、水洗後、30%水酸化カリウム水溶液を加えて中和し、ケラチン酸化ペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩の30%水溶液558gを得た。収率は97%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン

・スレーク法によりアミノ酸チッ素を求めたところ、0.056mg/gであった。原料として用いた参考例3で得られたケラチン酸化ペプチドの30%水溶液はアミノ酸チッ素2.1mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに4Nメタンスルホン酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で12時間加水分解を行った。開封し、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、このアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例3で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-γ-ポर्टルエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のウンデシレン酸のメチルエステルとまったく同じものであることが判明し

た。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例3で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基におけるウンデシレン酸の縮合物のカリウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第4図に示す。

#### 実施例5

参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液 500g に45℃恒温下で攪拌しながらイソステアリン酸クロライド 180g (ケラチン酸化ペプチドの0.9当量)を3時間かけて滴下した。その間、20%水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えてpH9に維持した。さらに45℃で1時間攪拌してのち温度を50℃に上げ1時間攪拌を続けて反応を終了した。

反応混合物を5%硫酸水溶液5ℓ中に放出し、生成したアシル化物を遊離のかたちで浮遊させ、浮遊物を水洗したのち、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールで中和し、エチルア

ミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管に封管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、これのアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のイソステアリン酸のメチルエステルとまったく同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基におけるイソステアリン酸の縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩で

ルコールを加えて、ケラチン酸化ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩の25%エチルアルコール-水溶液 1,460gを得た。エチルアルコールの濃度は50%である。収率は87%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のように行った。

得られた生成物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールにより中和する前の浮遊物(乾燥残分 46.31%)について、ファン・スレーク法によりアミノ窒素量を求めたところ、0.043mg/gであった。なお、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールによる中和前のものについてアミノ窒素量の測定を行ったのは、中和後は2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールのアミノ基を測定してしまうためアミノ窒素量の測定試料にできないからである。原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ窒素量18.5mg/gであり、生成物においてほとんどのア

あることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第5図に示す。

#### 実施例6

実施例5におけるイソステアリン酸クロライドに代えてオレイン酸クロライド 179g (ケラチン酸化ペプチドの0.9当量)を用い、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオールに代えて水酸化ナトリウムを用い、エチルアルコールを用いたほかは実施例5と同様にしてケラチン酸化ペプチドのオレイン酸縮合物のナトリウム塩の30%水溶液 941gを得た。収率は85%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のように行った。

得られた生成物の30%水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ窒素量を求めたところ、0.057mg/gであった。原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ窒素量 18.5 mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化さ

れていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに4 Nメタンсульホン酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で12時間加水分解を行った。開封し、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、このアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-ポートルエンсульホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のオレイン酸のメチルエステルとまったく同じものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基におけるオレイン酸の縮合物のナトリウム塩であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第5図

溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ酸チッ素を求めたところ、0.034 mg/gであった。原料として用いた参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液はアミノ酸チッ素7.8 mg/gであり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに6 N塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、このアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従ってN-メチル-N-ニトロソ-ポートルエンсульホンアミドを用いてメチルエステル化を施したのち、ガスクロマトグラフィーを行ったところ、同様に処理しメチルエステル化した原料のヤシ油脂肪酸のメチルエステルとまったく同じ

を示す。

#### 実施例7

参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドの40%水溶液 500 gに40℃恒温下で攪拌しながらヤシ油脂肪酸クロライド65 g（ケラチン酸化ペプチドの1.0当量）を2時間かけて滴下した。その間、20%水酸化カリウム水溶液を適宜加えてpH 9に維持した。さらに40℃で1時間攪拌したのち、温度を45℃に上げ1時間攪拌を続けて反応を終了した。

反応混合物を5%硫酸水溶液5 l中に放出し、生成したアシル化物を遊離のかたちで浮遊させ、浮遊物を水洗したのちプロピレングリコールを加えて溶解してケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物の25%プロピレングリコール水溶液 960 gを得た。なお、プロピレングリコールの濃度は40%である。収率は97%であった。

得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の25%プロピレングリコール水

組成のものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例2で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基におけるヤシ油脂肪酸の縮合物であることが確認された。アミノ酸分析の結果を第2表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第7図に示す。

#### 実施例8

実施例1におけるミリスチン酸クロライドに代えて樹脂酸（ロジン系でアビエチン酸を主成分とするもの）クロライド 190 g（ケラチン酸化ペプチドの0.9当量）を用いたほかは実施例1と同様にして濃度40%のケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩水溶液 804 gを得た。収率は84%であった。

なお、得られた生成物の確認は以下のようにして行った。

得られた生成物の40%水溶液について、ファン・スレーク法によりアミノ酸チッ素を求めたところ、0.106 mg/gであった。原料として用いた参考例1で得られたケラチン酸化ペプチドの40%

水溶液はアミノ酸チッ素 18.5 mg/g であり、生成物においてほとんどのアミノ基がアシル化されていることが判明した。

ついで、生成物の少量を試験管にとり、これに 6 N 塩酸を加え、チッ素ガス置換後、試験管を封管し、110℃で24時間加水分解を行った。開封し、減圧濃縮により塩酸を除去したのち、水とエーテルを加え、分液ロートにて水層とエーテル層に分離し抽出を行った。水層を試料とし、このアミノ酸分析を行ったところ、原料として用いた参考例 1 で得られたケラチン酸化ペプチドとほぼ同じ組成を有していることが判明した。エーテル層を常法に従って N-メチル-N-ニトロソ-β-トールエンスルホンアミドを用いてメチルエステル化したところ、同様に処理しメチルエステル化した原料の樹脂酸のメチルエステルとまったく同じ組成のものであることが判明した。

以上の結果から、生成物は原料として用いた参考例 1 で得られたケラチン酸化ペプチドのアミノ基における樹脂酸の縮合物のカリウム塩であるこ

とが確認された。アミノ酸分析の結果を第 2 表に、ガスクロマトグラフィーの結果を第 8 図に示す。

#### 比較例 1

参考例 1 におけるケラチンペプチド（平均分子量 400、シスチン量 8.7 モル%）を酸化することなく、実施例 1 と同様にアシル化して、ケラチンペプチドとミリスチン酸との縮合物のカリウム塩を得た。このもののアミノ酸分析の結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 2

参考例 2 におけるケラチンペプチド（平均分子量 1,200、シスチン量 7.2 モル%）を酸化することなく、実施例 3 と同様にアシル化してケラチンペプチドのバルミチン酸縮合物のアンモニウム塩を得た。このもののアミノ酸分析の結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 3

参考例 4 におけるケラチンペプチド（平均分子量 3,800、シスチン量 12.2 モル%）を酸化することなく、実施例 4 と同様にアシル化することによ

って、ケラチンペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩を得た。このもののアミノ酸分析の結果を第 2 表に示す。

上記実施例 1～8 で得られたケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と比較例 1～3 で得られたケラチンペプチドのアシル化物またはその塩のアミノ酸分析の結果をまとめて次の第 2 表に示す。



第 2 表

アミノ酸	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
アラニン	5.5	5.5	5.8	5.5	5.6	5.4	5.8	5.5	5.6	5.9	5.5
グリシン	8.2	8.3	8.6	8.0	8.3	8.4	8.4	8.3	8.2	8.4	8.0
バリン	6.0	6.0	6.2	5.9	6.1	6.1	6.2	6.2	6.1	6.1	5.9
ロイシン	7.2	7.1	7.1	6.7	7.2	7.0	7.1	7.2	7.0	7.0	6.8
イソロイシン	3.1	3.2	3.2	2.9	3.2	3.3	3.2	3.1	3.2	3.1	2.9
プロリン	8.4	8.3	8.9	8.3	8.3	8.8	8.9	8.2	8.4	8.7	8.2
フェニルアラニン	2.0	2.1	1.8	1.8	2.0	2.0	1.8	2.0	2.1	1.9	1.8
チロシン	2.6	2.7	2.4	2.3	2.7	2.6	2.5	2.7	2.7	2.5	2.3
セリン	11.3	11.4	11.3	10.5	11.2	11.5	11.2	11.4	11.1	11.1	10.4
トレオニン	7.4	7.3	7.4	7.4	7.2	7.3	7.4	7.4	7.3	7.3	7.4
メチオニン	0.5	0.4	0.5	0.2	0.4	0.3	0.5	0.4	0.7	0.8	0.6
アルギニン	5.6	5.6	5.7	5.7	5.7	5.6	5.8	5.6	5.7	5.8	5.6
ヒスチジン	1.0	1.0	1.1	0.9	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0
リシン	3.0	2.9	3.0	2.8	2.9	2.9	3.0	2.8	3.0	3.0	2.7
アスパラギン酸	6.9	6.9	7.0	6.9	6.9	6.9	7.1	6.8	6.9	7.0	6.8
グルタミン酸	12.6	12.7	12.8	11.9	12.5	12.7	12.8	12.7	12.5	12.6	11.9
ハーフシステイン	0.1	0.1	1.1	0.1	0.2	0.1	0.8	0.2	8.2	7.1	12.0
システイン酸	8.6	8.5	6.1	12.2	8.6	8.6	6.4	8.5	0.3	0.6	0.2
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

つぎに、本発明の実用例について説明する。

#### 応用例 1

実施例 1 で得られたケラチン酸化ペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩を配合した下記組成のシャンプーを調製して、これを本発明の実施品 1 とした。なお、各物質名の後にカッコ（括弧）内に成分濃度を付記していないものは、純分換算した配合量である。また、各成分の配合量は、いずれも重量%によるものである。そして、これらは以下においても同様である。

実施例 1 のケラチン酸化ペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩（30%）	15.0
2-アルキルカルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン（30%）	15.0
ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム（30%）	5.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	2.5
カチオン化セルロース	0.4

ペラオキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物（成和化成社製セイセプト）

オリーブ油 0.8

香料 適量

滅菌イオン交換水 計100.0にする

リンゴ酸 pH 6に調整

また、上記シャンプー中における実施例 1 のケラチン酸化ペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩に代えて、比較例 1 で得られたケラチンペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩を同量配合したほかは、同組成のシャンプーを調製し、これを比較品 1 とした。

この実施品 1 および比較品 1 のシャンプーを 10 人の女性パネラーに使用させ、シャンプーの泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、洗浄力、洗髪後の毛髪のなめらかさ、艶、くし通り性について比較した。その結果を第 3 表に示す。なお、結果は、実施品 1 の方が良いと答えた人数、比較品 1 の方が良いと答えた人数、どちらとも言えないと答えた

人数で示す。

第 3 表

	実施品 1 の方が良 いと答え た人数	比較品 1 の方が良 いと答え た人数	どちらと も言えな いと答え た人数
泡立ちやすさ	10	0	0
泡のきめ細かさ	10	0	0
洗浄力	10	0	0
なめらかさ	8	0	2
艶	7	0	3
くし通り性	8	0	2

第3表に示すように、実施例1のケラチン酸化  
ペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩を配  
合した実施品1のシャンプーは、比較例1のケラ

## アミド

ラウリン酸ジエタノールアミド	2.5
塩化ステアリルジメチルベンジルア ンモニウム (25%)	0.4
ジメチルシロキシン・メチル (ポリ オキシエチレン) シロキサン・メチ ル (ポリオキシプロピレン) シロキ サン共重合体 (トーレスリコン社製 シリコーン S H 3749)	0.2
オクタメチルシクロテトラシロキサ ン	0.2
ビロクトンオラミン	0.5
ポリオキシエチレン (20) ノニルフ ェニルエーテル	0.5
バラオキシ安息香酸エステル・フェ ノキシエタノール混合物 (成和化成 社製セイセプト)	0.2
ケーソンCG (防腐剤、ロームアン ドハウスジャパン社製)	0.1
エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノア ミド	0.5

チンペプチドのミリスチン酸縮合物のカリウム塩  
を配合した比較品1のシャンプーに比べて、シャ  
ンプーの泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、洗浄力  
が明らかに優れていた。また、洗髪後の毛髪のな  
めらかさ、艶、くし通り性を改善する効果も、実  
施品1の方が優れており、酸化に基づく特性低下  
は認められなかった。

## 応用例2

実施例3で得られたケラチン酸化ペプチドのバ  
ルミチン酸縮合物のアンモニウム塩を配合した下  
記組成のシャンプーを調製して、これを本発明の  
実施品2とした。

実施例3のケラチン酸化ペプチドの バルミチン酸縮合物のアンモニウム 塩 (30%)	20.0
N-ラウロイル-L-グルタミン酸 ナトリウム	5.0
ヤシ油脂肪酸メチルグルリナトリ ウム (30%)	12.0
ステアリン酸ジエチルアミノエチル	0.4

ロブリエチルジメチルアンモニウム  
(三洋化成社製カチオンLQ)

香 料 適 量  
滅菌イオン交換水 計 100.0とする

また、上記シャンプー中における実施例3のケ  
ラチン酸化ペプチドのバルミチン酸縮合物のア  
ンモニウム塩に代えて、比較例2のケラチンペプ  
チドのバルミチン酸縮合物のアンモニウム塩を同量  
配合したほかは、実施品2の場合と同組成のシャ  
ンプーを調製し、これを比較品2とした。

この実施品2および比較品2のシャンプーを10  
人の女性パネラーに使用させ、応用例1の場合と  
同様の評価をさせた。その結果を第4表に示す。

第 4 表

	実施品2 の方が良 いと答え た人数	比較品2 の方が良 いと答え た人数	どちらと も言えな いと答え た人数
泡立ちやすさ	10	0	0
泡のきめ細かさ	9	0	1
洗淨力	9	0	1
なめらかさ	7	0	3
艶	7	1	2
くし通り性	8	0	1

第4表に示すように、実施例3のケラチン酸化ペプチドのバロミチン酸縮合物のアノモニウム塩を配合した実施品2のシャンプーは、比較例2のケラチンペプチドのバロミチン酸縮合物のアノモニウム塩

アミド  
ジメチルポリシロキサン (トーレス 0.2  
リコン社製 SH200-500 c s)  
ポリオキシエチレン (120) メチル 0.5  
グルコシドジオレート  
カチオン化セルロース (ライオン社 0.3  
製レオガードMLP)  
エチレングリコールモノステアレー 0.6  
ト  
ベラオキシ安息香酸エステル・フェ 0.5  
ノキシエタノール混合物 (成和化成  
社製セイセプト)

香 料 適 量  
EDTA-2Na 0.1  
減菌イオン交換水 計100とする

また、上記シャンプー中における実施例4のケラチン酸化ペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩に代えて、比較例3のケラチンペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩を同量配合したほかは、実施品3の場合と同組成のシャンプー

ニウム塩を配合した比較品2のシャンプーに比べて、シャンプーの泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、洗淨力が明らかに優れていた。

## 応用例3

実施例4で得られたケラチン酸化ペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩を配合した下記組成のシャンプーを調製して、これを本発明の実施品3とした。

実施例4のケラチン酸化ペプチド 35.0  
ウンデシレン酸縮合物のカリウム塩  
(30%)  
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチ 1.5  
ルアミノ酢酸ベタイン (30%)  
塩化セチルトリメチルアンモニウム 0.25  
スルホコハク酸ポリオキシエチレン 4.0  
ラウロイルエタノールアミドエステ  
ルニナトリウム  
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド 1.2  
ラウリン酸ジエタノールアミド 0.8  
ステアリン酸ジエチルアミノエチル 0.2

ーを調製し、これを比較品3とした。

この実施品3および比較品3のシャンプーを10人の女性パネラーに使用させ、応用例1の場合と同様の評価をさせた。その結果を第5表に示す。

第 5 表

	実施品3 の方が良 いと答え た人数	比較品3 の方が良 いと答え た人数	どちらと も言えな いと答え た人数
泡立ちやすさ	10	0	0
泡のきめ細かさ	9	0	1
洗浄力	10	0	0
なめらかさ	10	0	0
艶	8	1	1
くし通り性	9	0	1

第5表に示すように、実施例4のケラチン酸化ペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウム塩を配合した実施品3のシャンプーは、比較例3のケラチンペプチドのウンデシレン酸縮合物のカリウ

ーテル

ジメチルポリシロキサン (信越シリコーン社製KF96-350cs)	0.1
セチルアルコール	1.0
牛脂アルキルPOE (60) エーテル	0.3
ミリスチルエチレングリコール (ライオン社製エルファコスGT282)	
N-ココイル-L-アルギニンエチルエステル・ピロリドンカルボン酸塩 (味の素社製CAE)	0.2
パラヒドロキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物 (成和化成社製セイセプト)	0.3

香料

通量

減価イオン交換水	計 100.0とする
クエン酸	pH 5.5とする

また、上記実施例2のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩を配合せず、そのみ減価イオン交換水を増量したほかは、実施品4の場合と同組成のヘアーリンス

ム塩を配合した比較品3のシャンプーに比べて、シャンプーの泡立ちやすさ、泡のきめ細かさ、洗浄力が明らかに優れていた。

応用例4

実施例2で得られたケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩を配合した下記組成のヘアーリンスを調製して、これを本発明の実施品4とした。

実施例2のケラチン酸化ペプチド	4.5
ヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩 (30%)	
トリメチル第4級アンモニウム誘導	2.0
コラーゲンポリペプチド (30%) (成和化成社製プロモイスW-42Q)	
ヘキサデシルステアレート	5.5
エチレングリコールジステアレート	4.5
ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド	3.8
ジグリセリンモノイソステアレート	3.5
ポリオキシエチレン (20) セチルエ	2.0

を調製し、これを比較品4とした。

上記実施品4および比較品4のヘアーリンスを5倍に希釈して市販のシャンプーで洗浄後の毛髪に使用し、毛髪の艶、しなやかさ、くし通り性を10人の女性パネラーにより評価させた。その結果を第6表に示す。

第 6 表

	実施品4 の方が良 いと答え た人数	比較品4 の方が良 いと答え た人数	どちらと も言えな いと答え た人数
毛髪の艶	7	0	3
しなやかさ	6	1	3
くし通り性	8	0	2

第6表に示すように、実施例2のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物のトリエタノール塩を配合した実施品4のヘアーリンスは、上記実

実施例2のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂脂肪酸縮合物のトリエタノール塩を配合していない比較品4のヘアーリンスに比べて、毛髪の艶、しなやかさ、くし通り性を改善する効果が優れていた。

特に実施品4のヘアーリンスは、実施例2のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂脂肪酸縮合物のトリエタノールアミン塩の有する優れた乳化力により、ヘアーリンスの調製が容易であり、かつ調製後の保存安定性が優れていた。

#### 応用例5

実施例5で得られたケラチン酸化ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩を配合した下記組成のヘアーリンスを調製して、これを本発明の実施品5とした。

実施例5のケラチン酸化ペプチドの	3.0
イソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩 (30%)	
ジイソプロピルアジベート	3.0

品5の場合と同組成のヘアーリンスを調製して、これを比較品5とした。

この実施品5および比較品5のヘアーリンスを5倍に希釈して、市販のシャンプーで洗浄後の毛髪に使用して両者の使用感を比較したところ、実施品5のヘアーリンスの方が、毛髪の艶、しなやかさ、くし通り性を改善する効果が優れており、またヘアーリンスの調製が容易で、かつ調製後の保存安定性が優れていた。

#### 応用例6

実施例6で得られたケラチン酸化ペプチドのオレイン酸縮合物のナトリウム塩を配合した下記組成のスタイリングムース用ベースを調製し、該スタイリングムース用ベースと液化石油ガス (LPG) とを90:10でスプレー容器に充填して、スタイリングムースとし、これを本発明の実施品6とした。

実施例6のケラチン酸化ペプチドの	5.0
オレイン酸縮合物のナトリウム塩 (30%)	

ベヘニルアルコール	2.0
セチルアルコール	0.3
塩化セチルトリメチルアンモニウム (27%)	6.7
塩化ジステアリルジメチルアンモニウム (73%)	3.8
ジメチルポリシロキサン (信越シリコーン社製KF96-350cs)	0.5
加水分解コラーゲン (30%) (成和化成社製プロモイスW-32R)	2.0
プロピレングリコール	3.0
パラヒドロキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物 (成和化成社製セイセプト)	0.3

香 料 適 量

滅菌イオン交換水 計 100.0とする

また、上記実施例5のケラチン酸化ペプチドのイソステアリン酸縮合物の2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩を配合せず、そのぶん滅菌イオン交換水を増量したほかは、実施

ポリオキシエチレン (15) ラウリルエーテル	0.5
99%エタノール	5.0
ポリエチレングリコール (14) オレエート	1.0
アクリル樹脂アルカノールアミン液	3.0
塩化セチルトリメチルアンモニウム (29%)	0.5
ジメチルシロキサン・メチル (ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン) シロキサン共重合体 (トーレスシリコーン社製SH3749)	1.0
パラヒドロキシ安息香酸エステル・フェノキシエタノール混合物 (成和化成社製セイセプト)	0.3
EDTA-2Na	0.1

香 料 適 量

滅菌イオン交換水 計 100.0とする

また、上記実施例6のケラチン酸化ペプチドのオレイン酸縮合物のナトリウム塩を配合せず、そ

のふん減菌イオン交換水を増量したほかは、実施品6の場合と同組成のスタイリングムースを調製して、これを比較品6とした。

この実施品6および比較品6のスタイリングムースを毛髪に使用して、両者の使用感を比較したところ、実施品6のスタイリングムースの方が、毛髪の艶、しなやかさ、くし通り性を改善する効果が優れており、またスタイリングムースベースの調製が容易で、かつ調製後のスタイリングムースの保存安定性が優れていた。

#### 応用例7

実施例7で得られたケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物を配合した下記組成のクリームを調製し、これを本発明の実施品7とした。

実施例7のケラチン酸化ペプチドの	4.5
ヤシ油脂肪酸縮合物	
乳化剤混合物（成和化成社製アヤコール 112）	12.0
グリセリンモノイソステアレート	3.0
ヘキサデシルイソステアレート	4.5

この実施品7および比較品7のクリームを手で使用して、両者の使用感を比較したところ、実施品7のクリームの方が、皮膚になじみやすく、のびが良く、かつ皮膚に艶と潤いを付与する効果が優れており、またクリームの調整が容易で、かつ調整後のクリームの保存安定性が優れていた。

#### 応用例8

実施例8で得られたケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合した下記組成の液体整髪料を調製し、これを本発明の実施品8とした。

実施例8のケラチン酸化ペプチドの	3.0
樹脂酸縮合物のカリウム塩	
ジソブチルアジベート	0.3
ポリオキシプロピレンモノブチルエーテル	23.0
95%エタノール	63.0
オキシメソール	0.1
プロピレングリコール	3.0
香料	適量

ポリオキシエチレン（15）セチルエーテル	2.0
ホホバ油	1.5
流動パラフィン	2.5
ジメチルポリシロキサン（信越シリコーン社製KF96-350cs）	0.2
メチルフェニルポリシロキサン（東レシリコーン社製SH556）	1.5
パラヒドロキシ安息香酸ブチルグリセリン	0.1
1,3-ブチレングリコール	5.0
トリエタノールアミン	1.0
バルミチン酸レチノール	0.5
ブチルヒドロキシトルエン	0.05
EDTA2-Na	0.1
減菌イオン交換水	計 100.0とする

また、上記実施例7のケラチン酸化ペプチドのヤシ油脂肪酸縮合物を配合せず、そのふん減菌イオン交換水を増量したほかは、実施品7の場合と同組成のクリームを調製して、これを比較品7とした。

減菌イオン交換水	計 100.0とする
----------	------------

また、上記実施例8のケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合せず、そのふん減菌イオン交換水を増量したほかは、実施品8の場合と同組成の液体整髪料を調製し、これを比較品8とした。

上記実施品8および比較品8の液体整髪料を男性ベネラー10人の毛髪にそれぞれ1週間続けて使用し、整髪力、毛髪の艶、潤いについて、どちらの方が良いかを評価させた。その結果を第7表に示す。

第 7 表

	実施品 8 の方が良 いと答え た人数	比較品 8 の方が良 いと答え た人数	どちらと も言えな いと答え た人数
整髪力	9	0	1
毛髪の艶	9	0	1
潤い	8	0	2

第 7 表に示すように、実施例 8 のケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合した実施品 8 の液体整髪料は、上記実施例 8 のケラチン酸化ペプチドの樹脂酸縮合物のカリウム塩を配合していない比較品 8 の液体整髪料より、整髪力、毛髪の艶、潤いを改善する効果が優れていた。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の一般式 (I) で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有す

非常に優れている。

さらに、上記一般式 (I) で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩と、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩との混合物も、その一般式 (I) で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩の割合に応じて、そのペプチド鎖中のシステイン酸残基に基づく特性を発揮すると共に、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有しないケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩も、毛髪や皮膚に対して従来のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩と同等またはそれ以上の特性を発揮するので、化粧品配合用の基剤として有用である。

4. 図面の簡単な説明

第 1 ～ 8 図は本発明の実施例 1 ～ 8 で製造された物質の高級脂肪酸部分のメチルエステル化物と原料として用いた高級脂肪酸のメチルエステル化

るケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、ペプチド鎖中にシステイン酸残基を有することに基つき、従来のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩に比べて、洗浄力が優れており、また乳化力が大きく、かつ酸性領域でも良好な界面活性能を発揮することができる。

また、上記一般式 (I) で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、従来のケラチンペプチドのアシル化物またはその塩と同等またはそれ以上に、毛髪を保護し、毛髪を柔軟にし、毛髪になめらかさ、潤い、艶を付与し、毛髪のくし通りを改善し、また、皮膚に対しては、しっとり感、潤い、なめらかさ、艶を付与する性質を有している。もとより、天然のタンパク質から誘導されるものであるため、皮膚や粘膜に対して低刺激性で、安全性も優れている。したがって、上記一般式 (I) で示されるペプチド鎖中にシステイン酸残基を有するケラチン酸化ペプチドのアシル化物またはその塩は、化粧品配合用の基剤として

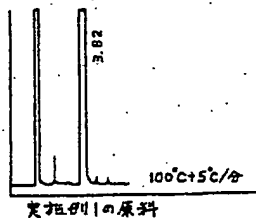
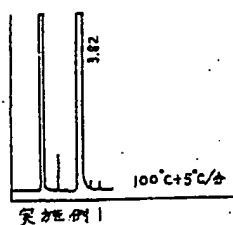
物のガスクロマトグラフィー結果を示す図である。温度と昇温速度は各図に示す通りである。図中の各ピークの数字は検出時間 (分) を示す。

特許出願人 株式会社 成和化成

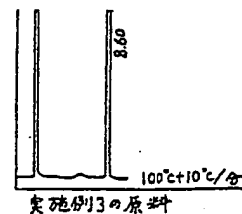
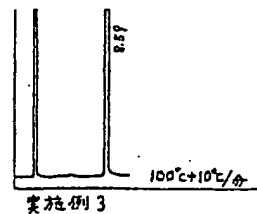
代理人 弁理士 三 輪 鐵 雄



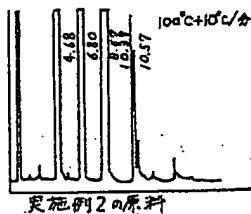
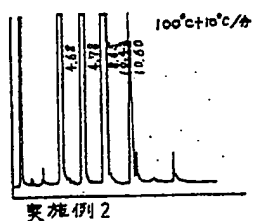
第1図



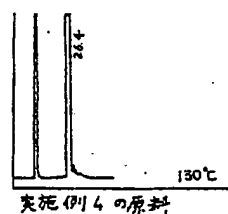
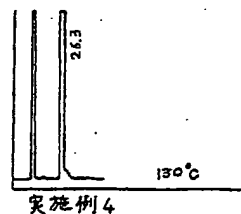
第3図



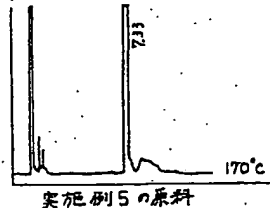
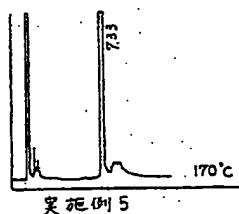
第2図



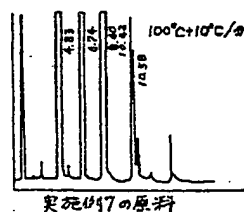
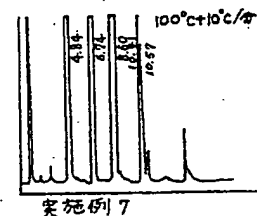
第4図



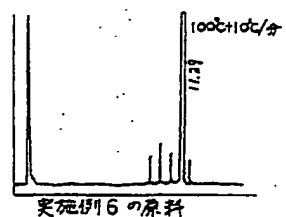
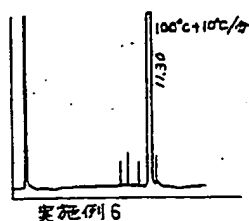
第5図



第7図



第6図



第8図

